Kolloidchemische Studien an Benzidinfarbstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Robert Meier

aus Hohn, Kreis Rendsburg.

Göttingen 1925.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Universität zu Göttingen in der Zeit vom Wintersemester 1922/23 bis zum Wintersemester 1924/25 auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. phil. Dr. Ing. e. H. Dr. med. h. c. Richard Zsigmondy ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Zsigmondy für die mannigfachen wissenschaftlichen Anregungen und für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ich bin außerdem seinem Assistenten, Herrn Dr. P. A. Thiessen für das in so reichem Maße entgegengebrachte Interesse für meine Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1925.

Inhaltsangabe.

A. Einleitung.

B. Die untersuchten Farbstoffe.

a) Chemische Charakterisierung.
b) Aussehen der Farbstoffe.
c) Verhalten gegen die üblichen Reagenzien.
d) Prüfung auf Verunreinigungen durch Elektrolyte.
e) Löslichkeitsbestimmungen.
f) Spektroskopische Untersuchungen.

C. Kolloidchemische und physikochemische Untersuchungen.

a) Ultramikroskopie.
b) Fällungsreaktionen.
c) Osmotische Messungen.
d) Gefrierpunktsbestimmungen.
e) Leitfähigkeitsmessungen.
f) Ionenbeweglichkeiten im Potentialgefälle.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0191

A. Einleitung.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Frl. Dr. Beger[1]) über die Kolloidnatur der Benzidinfarbstoffe Kongorot, Benzopurpurin 4 B und 10 B, welche Zsigmondy[2]) u. a. seinen theoretischen Betrachtungen „über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässriger Lösung" zu Grunde gelegt hat, soll die vorliegende Abhandlung der weiteren Aufklärung der dort behandelten Fragen dienen.

Unter einer Reihe von reinen Benzidinfarbstoffen, die Herrn Professor Zsigmondy von den Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co., Leverkusen, zur Verfügung gestellt waren, zeichneten sich außer den oben genannten Farbstoffen besonders Kongorubin, Benzoblau 3 B und Bordeaux extra durch ihre geringe Dialysierfähigkeit durch Kollodiummembranen aus.

Über das Kongorubin liegt eine Arbeit von Wo. Ostwald[3]) vor, der eine Reihe von Fällungsversuchen mit diesem Farbstoff ausgeführt hat. Einige später mitzuteilende Versuche mit Benzoblau 3 B sprechen für die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Farbstoff in seiner wässrigen Lösung der molekularen Zerteilung schon recht nahe kommt. Eine genauere kolloidchemische resp. physikochemische Untersuchung jener Farbstoffe ist nicht mehr durchgeführt worden. Die Arbeit enthält in erster Linie Studien über den kolloiden Charakter des Bordeaux extra und seiner Farbsäure. Das zu Anfang vorliegende Präparat dieses Farbstoffes, im folgenden als Präparat I bezeichnet, hatte die erhöhte Aufmerksamkeit dadurch auf sich gelenkt, daß die gesättigte

---

[1]) Dissertation, Göttingen 1923.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 111. Heft 3–4 (1924).
[3]) Kolloidchem. Beihefte Bd. X, Heft 6–12 (1919).

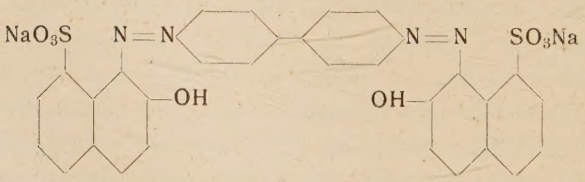
Lösung im Gegensatz zu der verdünnten, bordeauxrot gefärbten eine tief blau-violette Farbe hatte. Das trockene Pulver war von kristalliner Beschaffenheit. Ein später von demselben Werk bezogenes feines, lockeres Pulver des gleichen Farbstoffes, im folgenden als Präparat II bezeichnet, zeigte jenen Farbunterschied nicht. Dieser Befund erforderte eine eingehende rein chemische und physikalische Untersuchung der beiden Präparate, bevor an die eigentliche Aufgabe, die kolloidchemische und physikochemische Untersuchung herangetreten werden konnte.

Jene Voruntersuchungen bilden zusammen mit der allgemeinen chemischen und physikalischen Charakterisierung der Farbstoffe Kongorubin und Benzoblau 3B den ersten Teil der Arbeit. An diesen Teil schließen sich im Abschnitt C die kolloid- und physikochemischen Untersuchungen an, die, wie erwähnt, hauptsächlich mit den Präparaten von Bordeaux extra und seiner Farbsäure ausgeführt wurden.

B. Die untersuchten Farbstoffe.

a) Chemische Charakterisierung.

1. Bordeaux extra.

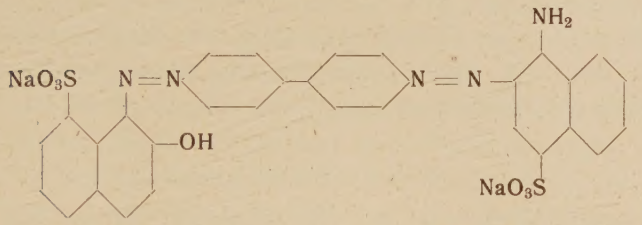


2. Bordeaux extra-Säure.

Die Formel unterscheidet sich von derjenigen des Farbsalzes nur dadurch, daß an die Stelle der beiden Natriumatome Wasserstoff getreten ist.

Zur Herstellung der Farbsäure wurde das Farbsalz von Präparat II mit verdünnter Salzsäure gefällt, die ausgeflockte Farbsäure auf einem Membranfilter gesammelt und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis sie selbst das Filter zu durchdringen begann. Die in Leitfähigkeitswasser gelöste Paste wurde in Kollodiumsäcken einige Tage gegen destilliertes Wasser dialysiert, wodurch sie, wie aus späteren Mitteilungen hervorgeht, außerordentlich weitgehend von verunreinigendem Elektrolyt befreit wurde.

3. Kongorubin.



4. Benzoblau 3B.

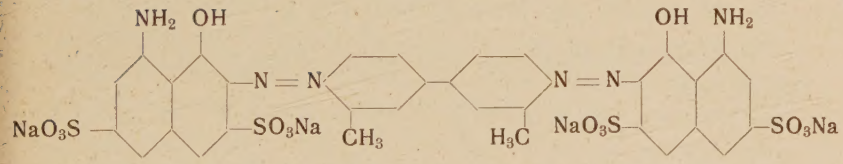


Tabelle 1.

	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Atomzahl
Bord. extra, Salz	$C_{32}H_{20}O_8N_4S_2Na_2$	698	68
„ „ Säure	$C_{32}H_{22}O_8N_4S_2$	654	68
Kongorubin	$C_{32}H_{21}O_7N_5S_2Na_2$	697	69
Benzoblau 3 B	$C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4Na_4$	992	88

b) Aussehen der Farbstoffe.

1. Bordeaux extra-Farbsalz.

Präparat I, braunes Kristallpulver. Präparat II, braunes lockeres Pulver. Die verdünnte wässrige Lösung beider Präparate (und von Präparat II auch die gesättigte Lösung) haben bordeauxrote Farbe. Die gesättigte Lösung von Präparat I ist tief blau-violett gefärbt.

2. Bordeaux extra-Farbsäure.

Die wässrige Lösung zeigt in jeder Konzentration bordeauxrote Farbe.

Sowohl beim Farbsalz als auch bei der Farbsäure trat beim Schütteln ihrer konzentrierten wässrigen Lösungen kräftige Schaumbildung ein.

3. Kongorubin.

Grünes Kristallpulver. Die wässrige Lösung hat eine kirschrote Farbe.

4. Benzoblau 3B.

Braunes Kristallpulver, das sich in Wasser mit tief blauer Farbe löst.

c) Verhalten gegen die üblichen Reagenzien.

Tabelle 2.

	2 n. Salzsäure	2 n. Natronlauge	konz. Schwefelsäure	2 n. Natriumchlorid
Bord. extra-Salz (Präparat I u. II)	blauer Niederschlag	gelbere Nüance	violette Lösung	blauer Niederschlag
Bord. extr.-Säure	„ „	„ „	„ „	„ „
Kongorubin	„ „	viol. Niederschlag	blaue „	„ „
Benzoblau 3B	blaue Lösung	violette Lösung	grünl.-blaue Lösung	blaue Lösung

d) Prüfung auf Verunreinigungen durch Elektrolyte.

Bei der großen Empfindlichkeit kolloidchemischer Reaktionen gegen Verunreinigungen erschien es zweckmäßig, die als „rein" gelieferten Farbstoffe nochmals auf den Grad ihrer Reinheit zu prüfen. In erster Linie wäre eine Verunreinigung durch anorganische Salze von der Fabrikation her möglich. Die qualitative Analyse aller drei Farbstoffe ergab im Ultrafiltrat an Kationen $Na^{\cdot}$, an Anionen nur Cl'. Die ausschließlich aus Chlornatrium bestehende Beimengung war aber eine sehr geringe; denn die Silberchloridreaktion trat nur als Trübung auf. Zur quantitativen Bestimmung des Chlornatriumgehalts diente die elektrometrische Titrationsmethode nach W. D. Treadwell[1]). Sie erwies sich bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, die durch eine Reihe von Vorversuchen herausgefunden wurden, als eine bei kolloiden Farbstofflösungen brauchbare Methode, um noch sehr kleine Mengen Chlornatrium genau zu bestimmen. Z. B. mußte, um alles Chlornatrium der Titration zugänglich zu machen, die Farbstoffmizelle durch möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure zerstört werden[2]).

Eine Suspension, welche eine bekannte Menge des bei 110° getrockneten Farbstoffes enthielt, wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit auf einem sorgfältig gewaschenen Membranfilter von der Hauptmenge der ausgeflockten Farbsäure getrennt. Das auf etwa 10 bis 20 ccm eingedampfte Filtrat diente, in zwei Portionen geteilt, zur elektrometrischen Titration. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Konzentration der Farbstofflösungen betrug bei allen später mitgeteilten Versuchen höchstens 0,25%. Eine solche Lösung enthält also etwa 0,001% Chlornatrium, eine Menge,

[1]) Helv. Chim. Acta II 6 (1919).

[2]) Näheres über die Methode soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Tabelle 3.

	Bord. extra I		Bord. extra II		Bord. extra-Säure		Kongorubi	
gr. Farbstoff	0,1837	0,3211	0,3660	0,2440	0,1752	0,2628	0,2806	0,512
ccm 0,01 n $AgNO_3$	2,31	4,15	1,80	1,25	1,45	1,95	6,61	11,88
%NaClbzw.HCl(x)	0,74	0,75	0,29	0,30	0,30(x)	0,27(x)	1,38	1,35

die durchaus vernachlässigt werden kann. Die Farbstoffe erwiesen sich als von verunreinigendem Elektrolyt sehr weitgehend befreit.

Na-Bestimmung von Bordeaux extra, Präparat I.

Die gesättigte Lösung dieses Präparates war im Gegensatz zur bordeauxrot gefärbten verdünnten Lösung tief blauviolett gefärbt. Es war außerdem auffällig, daß der Farbstoff durch langes Erhitzen auf dem Wasserbad nicht restlos in Lösung zu bringen war, selbst wenn auf 0,1 g Substanz ein Liter Wasser kam. Der nicht gelöste Anteil konnte eine Verunreinigung, eventuell durch einen fremden Farbstoff sein. Zur genaueren Prüfung wurde der Bodensatz auf ein Hartfilter gebracht und solange gewaschen, bis er ein fast farbloses Filtrat gab. Der in eine Schale gespülte und noch einige Male dekantierte Filterinhalt löste sich beim Kochen auf freier Flamme mit bordeauxroter Farbe und zeigte bei der Prüfung mit den üblichen chemischen Reagenzien keine Abweichungen von den Reaktionen des Bordeaux extra, die auf Seite 8 mitgeteilt sind. Auch waren spektroskopisch keine Unterschiede festzustellen (Näheres siehe weiter unten!).

Nach der dem Bordeaux extra zugeschriebenen Formel enthält dieses außer den beiden Sulfogruppen noch zwei phenolartig gebundene Hydroxylgruppen, welche bekanntlich sauren Charakter besitzen. Es wäre denkbar, daß in dem Präparat I eine Mischung von dem Farbstoff, welcher der

oben angegebenen Formel mit zwei Natriumatomen an den Sulfogruppen entspricht, und einem zweiten, bei dem auch die Hydroxylgruppen durch Natrium abgesättigt sind, vorlag. Eine Natriumbestimmung mußte hierüber Aufschluß geben. Diese, nach der Methode von Fresenius[1]) ausgeführt, ergab die in der Tabelle 4 enthaltenen Werte.

Tabelle 4.

	gr Farbst.	gr Na_2SO_4	% Na gef.	% Na ber.[2])	% Na Differenz
1.	0,1704	0,0359	6,823	6,591	0,232
2.	0,2200	0,0463	6,816	6,591	0,225

Es wurde also etwas mehr Natrium gefunden, als sich aus der Berechnung auf Grund der früher angegebenen Formel ergibt. Der Farbstoff enthielt jedoch, wie auf Seite 10 mitgeteilt wurde, 0,745 % Chlornatrium, entsprechend 0,293 % Natrium, als Verunreinigung. Die bei der Analyse festgestellte Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Natriumgehalt blieb demnach ein wenig hinter dem der Verunreinigung zukommenden Wert zurück, aber innerhalb der Fehlergrenzen. Dieses Ergebnis spricht für die Annahme, daß in dem vorliegenden Präparat entsprechend der angegebenen Formel für Bordeaux extra nur die beiden Sulfogruppen durch Natrium abgesättigt sind. Für den Unterschied der beiden Präparate des Bordeaux extra beim Auflösen wird man, da sie chemisch anscheinend gleich zusammengesetzt sind und in ihren Lösungen auch dieselben Spektra aufweisen (Näheres siehe weiter unten!), äußere Unterschiede, vielleicht die Dichte der Körner der Trockensubstanzen verantwortlich machen können (vergleiche hierzu Seite 8. Aussehen der Farbstoffe!).

---

[1]) Fresenius: Quantitative Analyse. 6. Aufl., Bd. I, S. 216.

[2]) Unter der Annahme der oben angegebenen Formel.

e) Löslichkeitsbestimmungen.

Die exakte Bestimmung der Löslichkeit kristalloid gelöster Stoffe bietet dem Chemiker bei Vermeidung der Übersättigungserscheinungen keine Schwierigkeiten. Die vollkommen klare gesättigte Lösung hat bei einer bestimmten Temperatur stets die gleiche Konzentration; überschüssige Substanz kristallisiert aus und setzt sich schnell zu Boden. Kolloide Lösungen dagegen sind oft mehr oder weniger stark getrübt, so z. B. die gesättigten kolloiden Farbstofflösungen. Sie enthalten oft gröbere Teilchen und Teilchenaggregate, die lange Zeit in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Die im Folgenden mitgeteilten Löslichkeitswerte, die für 25° ermittelt wurden, erheben deshalb nicht den Anspruch auf Genauigkeit, welcher bei kristalloid gelösten Stoffen gestellt werden darf. Wir begnügen uns damit, die ungefähre Löslichkeit der vorliegenden Farbstoffe in Wasser bei 25° kennen zu lernen.

Für die Ausführung kamen zwei einfache Methoden zur Anwendung. Nach der Methode I von Dr. Thiessen wurde die Farbstoffsuspension im Jenenser Kolben unter Luftabschluß einige Stunden gerührt; der Kolben tauchte in einen Thermostaten von 25° C. Im anderen Falle (Methode II) hing das Jenenser Gefäß mit der Farbstoffsuspension vier Wochen im Thermostaten von 25° C., wobei jene täglich umgeschüttelt wurde. Ein Erhitzen der Flüssigkeit wurde grundsätzlich vermieden, um Übersättigungserscheinungen möglichst auszuschalten. Die nach beiden Methoden erhaltenen gesättigten Lösungen wurden eine Stunde zentrifugiert. Nachdem die verschlossenen Zentrifugierröhrchen vier bis sechs Tage im Thermostaten gehangen hatten, erfolgte die Gehaltsbestimmung aus der oberen Schicht der Röhrchen. Diese ergab folgende Werte:

1. Bordeaux extra, Präparat I.
nach der ersten Methode:

1. c = 3,74 gr im L. 2. c = 3,67 gr im L.

Die Lösung war, nachdem die Zentrifugierröhrchen sechs Tage im Thermostaten von 25° C gehangen hatten, noch tief blau-violett gefärbt und undurchsichtig. Auch nach vier Wochen war das Aussehen noch dasselbe.

2. Bordeaux extra, Präparat II.
nach Methode II.

1. c = 2,50 gr im L. 2. c = 2,54 gr im L.

Nachdem die Röhrchen vier Tage im Thermostaten von 25° C gehangen hatten, war die tief bordeauxrot gefärbte Lösung im unteren, engeren Teil der Röhrchen eben durchsichtig. Wie aus später mitzuteilenden ultramikroskopischen Untersuchungen hervorgeht, enthält die Lösung zahlreiche rotgefärbte Beugungsscheibchen und vereinzelte Stäbchen in schwacher Brownscher Bewegung.

3. Bordeaux extra-Farbsäure.
nach Methode II.

1. c = 3,31 gr im L. 2. c = 3,32 gr im L.

Die Lösung war nach sechs Tagen noch undurchsichtig; sie war tief bordeauxrot gefärbt.

4. Kongorubin. nach Methode II.

1. c = 2,15 gr im L. 2. c = 2,05 gr im L.

Nach vier Tagen war die Lösung im unteren, engeren Teil der Zentrifugierröhrchen eben durchsichtig.

An diese Ergebnisse seien einige Bemerkungen geknüpft: Eine bei später mitgeteilten Versuchen benutzte Lösung von Präparat I., die durch Erhitzen auf dem Wasserbad hergestellt war und 0,94 gr Farbstoff im Liter enthielt, zeigte nach zwei Wochen einen Bodensatz; desgleichen hatte die

Farbsäure aus einer Lösung, die 2,2 gr im Liter enthielt, nach derselben Zeit etwas abgesetzt. Die Löslichkeitsbestimmung hat also in diesen beiden Fällen anscheinend zu hohe Werte ergeben.

f) Spektroskopische Untersuchungen.

Die Beobachtungen wurden mit einer planparallelen Küvette von 5 mm innerer Schichtdicke und einem Taschenspektroskop ausgeführt, das mit Vergleichsspektrum und einer Skala, welche die genaue Festlegung des Spektrums erleichterte, ausgerüstet war.

1. Bordeaux extra I., II. und Farbsäure.

Die verdünnten Lösungen beider Präparate sowie die der Farbsäure wiesen in gleicher Konzentration keine Verschiedenheiten des Spektrums auf. Die 0,01%igen Lösungen zeigten ein breites Absorptionsband von orange bis grünblau. Das Maximum der Absorption lag im gelbgrünen Teil des Spektrums. Es konnte bequem durch Abstufung der Konzentration von 0,01% bis 0,001% Farbstoff ermittelt werden. Bei konzentrierteren Lösungen blieb nur ein schmales Durchlaßgebiet im Rot. Durch Zusatz von 2 n. Natronlauge, welcher eine gelbrote Nüance der Lösung hervorrief, erfuhr das Spektrum eine geringe Aufhellung, die in demselben Maße bei Verdünnung der Lösung mit der gleichen Menge Wasser erfolgte. Eine Verschiebung des Absorptionsbandes konnte nicht wahrgenommen werden. Kleine Mengen Chlornatrium, die noch keine sorfortige Flockung hervorriefen, bewirkten eine geringe Verschiebung des Absorptionsbandes zum langwelligen Ende hin. Außerdem trat um die C-Linie ein kräftiger Absorptionsstreifen auf.

2. Kongorubin.

Die eigenen Beobachtungen stimmten mit den von Wo. Ostwald[1]) gemachten überein.

[1]) Kolloide Beihefte, Band X Heft 6–12 (1919).

Die 0,01%ige Lösung zeigte ein breites Absorptionsband im Gelb und Grün; das Maximum, welches nach dem beim Bordeaux extra angegebenen Verfahren ermittelt wurde, lag zwischen der D- und E- Linie. Ein zweites Absorptionsband löschte das äußerste Violett aus. Die 0,1%ige Lösung ließ nur noch etwas Rot durch. Die Spektra der nach geringem Zusatz von Schwefelsäure, Natronlauge oder Chlornatrium violett gefärbten Lösungen hatten große Ähnlichkeit miteinander. Sie verursachten eine kleine Verschiebung der Absorptionsbänder zum langwelligen Ende hin und das Auftreten eines Absorptionsstreifens um die C-Linie.

3. Benzoblau 3B.

Hier wurde bei einer Konzentration von 0,01% Farbstoff ein breites Absorptionsband von der C-Linie bis ins Blau beobachtet. Das Maximum lag im gelben Teil des Spektrums. Zusatz von Natronlauge bewirkte eine geringe Verschiebung des Absorptionsbandes zum kurzwelligen Ende hin. Verd. Schwefelsäure und 2 n. Chlornatrium hatten keinen Einfluß auf das Spektrum.

C. Kolloidchemische und physikochemische Untersuchungen.

a) Ultramikroskopie.

1. Bordeaux extra, Präparat I.

Eine 0,0047%ige Lösung zeigte im Immersions-Ultramikroskop gelb bis orange gefärbte, wenig leuchtende Ultramikronen in lebhafter Brownscher Bewegung. Die wahre Farbe der Teilchen in gefärbten kolloiden Lösungen ist nur in sehr verdünnten, schwach gefärbten bezw. nahezu farb-

losen Lösungen zu erkennen. Bei stärker gefärbten Lösungen tritt Änderung der Farbe durch Absorption auf. Demnach erschienen in einer 0,094%igen Lösung die viel zahlreicher vorhandenen Teilchen intensiv rot gefärbt, sie zeigten ebenfalls lebhafte Brownsche Bewegung. Häufig traten Flocken von körniger Struktur auf, an denen eine nur schwache Bewegung festgestellt wurde. Die gesättigte Lösung hellte das ganze Dunkelfeld zu sehr auf, als daß man Einzelteilchen hätte erkennen können. Unmittelbar nach dem Verdünnen einer solchen Lösung sah man viele purpurrote, daneben auch violette und himmelblaue Beugungsscheibchen in schwacher Brownscher Bewegung. Vereinzelt traten rot-violette Flocken von körniger Struktur auf.

2. Bordeaux extra, Präparat II.

Eine 0,005%ige Lösung wies einen optisch unauflösbaren Amikronenkegel auf. In einer 0,01%igen Lösung konnten zahlreiche funkelnde, rot gefärbte Ultramikronen auf homogenem Dunkelfeld in schwacher Brownscher Bewegung beobachtet werden. Unmittelbar nach dem Verdünnen trat ein Amikronenkegel auf, in dem noch einige gröbere Teilchen erhalten geblieben waren. In der gesättigten Lösung war aus dem beim Präparat I mitgeteilten Grunde nichts zu erkennen. Gleich nach dem Verdünnen der Lösung war der Lichtkegel erfüllt von hell leuchtenden, roten Beugungsscheibchen und vereinzelten Stäbchen. Gelegentlich hatten sich die Submikronen zu traubenförmigen Aggregaten vereinigt.

3. Bordeaux extra, Farbsäure.

In einer 0,005%igen Lösung traten wenige gelbe und orange gefärbte Beugungsscheibchen auf homogenem Dunkelfeld auf. Die 0,1%ige Lösung zeigte zahlreiche rote, funkelnde Ultramikronen in schwacher Brownscher Be-

wegung. Die Reflexbüschel bewegten sich um die Teilchen als Mittelpunkt auf Kreisbögen. Die Teilchen sind anscheinend anisodimensional.

An diesen Beobachtungen ist bemerkenswert, daß sich Präparat I von Präparat II durch das Auftreten der violetten und himmelblauen Ultramikronen unterscheidet.

Chemische Verschiedenheiten beider Substanzen sind nach dem früher Mitgeteilten unwahrscheinlich. Es ist aber nicht von der Hand zu weisen, daß der Aufbau der Farbstoffteilchen (Primär- oder Sekundärteilchen, sowie die Packungsdichte der letzteren) ihr verschiedenartiges Aussehen und Verhalten bedingt.

b) Fällungsreaktionen.

α) Mit kristalloid gelösten Elektrolyten:

1. $NaCl$, 2. $BaCl_2$.

Um die Entladung kolloid gelöster Teilchen durch Elektrolyte nach einer bestimmten Zeit herbeizuführen, muß ein Grenzwert der Elektrolytkonzentration, der Schwellenwert Bodländers[1]), überschritten werden. Das Bordeaux extra, welches zur Gruppe der Halbkolloide gehört, besitzt einen solchen Schwellenwert jedoch nicht. Die Koagulation beginnt schon bei verhältnismäßig geringem Elektrolytzusatz unter allmählicher Farbvertiefung, ist aber erst in einer gesättigten Chlornatriumlösung vollständig. Eine typische Kolloidfällung liegt also nicht vor. Der Fällungsprozeß erinnert mehr an die aus der anorganischen Chemie bekannte Zurückdrängung der Löslichkeit durch Zusatz gleichnamiger Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz (in diesem Falle $Na^{\cdot}$). Aber auch Chlorkalium wirkt ebenso wie Chlornatrium fällend. Diese Tatsache ist nach dem Massenwirkungsgesetz nicht ohne weiteres zu erklären. Die Fällung mit Barium-

[1]) Vergl. Zsigmondy: „Kolloidchemie", III. Aufl. S. 66 (1920).

chlorid kann zum Teil auf der Bildung eines schwerlöslichen Bariumfarbsalzes beruhen. Daß aber auch noch andere Vorgänge hier sich abspielen, geht daraus hervor, daß solche Mengen Chlorbarium, die der Farbstoffkonzentration äquivalent sind, noch keine Niederschlagsbildung oder auch nur Farbvertiefung verursachen. Die Fällung des Bordeaux extra läßt sich also nicht nach einer der obigen Vorstellungen erklären; scheinbar lagern sich mehrere Vorgänge übereinander.

Immerhin zeichnete sich in den Fällungsreihen, die erhalten wurden, indem je ein ccm einer 0,1 %igen Farbstofflösung in Jenaer Reagensgläsern mit steigenden resp. abnehmenden Mengen Elektrolyt und Wasser stets zu 10 ccm aufgefüllt wurde, derjenige Punkt ganz besonders aus, der an der Grenze lag zwischen denjenigen Lösungen, in welchen sofort deutlicher Farbumschlag nach violett eintrat, und denen, die so wenig Elektrolyt enthielten, daß die Lösung wenigstens eine halbe Stunde unverändert blieb. Demnach soll im folgenden dem Umschlagspunkt diejenige kleinste Elektrolytkonzentration zukommen, welche den Farbumschlag von rot nach violett innerhalb einer halben Stunde bewirkt. Die Angabe erfolgt in Milliäquivalent pro Liter Farbstofflösung, bezogen auf die Konzentration des Elektrolyten nach der Verdünnung durch das Sol. Tabelle 1 enthält die Umschlagwerte von Bordeaux extra und der Farbsäure für die Fällung mit Natriumchlorid und Bariumchlorid.

Tabelle 1.

	Präparat I	Präparat II	Farbsäure
Na Cl	600	280	320
$Ba\ Cl_2$	30	4	4

Es ist auffällig, daß die Umschlagswerte für Präparat I, dessen konzentrierte Lösungen besonders leicht gröbere

Teilchen absetzen, höher liegen als bei Präparat II, dessen konzentrierte Lösungen sich durch viel größere Stabilität auszeichnen. Die Farbstofflösungen wurden in allen Fällen frühestens eine Woche nach der Herstellung (durch Kochen auf dem Wasserbad) zu den Versuchen benutzt.

Von besonderem Interesse erschienen die unmittelbar nach Aufstellung der Fällungsreihen gemachten spektroskopischen Beobachtungen, also in dem Augenblick, in welchem noch keine sichtbare Flockenbildung eingetreten war. Die folgenden Mitteilungen gelten für alle drei untersuchten Substanzen. Entsprechend den Angaben auf Seite 14 wiesen die reinen 0,01 %igen Lösungen ein breites Absorptionsband von orange bis grünblau auf. Mit steigendem Elektrolytgehalt rückte das Absorptionsband immer mehr nach dem roten Ende hin, bis schließlich ein Teil des grünen Lichtes schon durchgelassen wurde. In gleicher Weise verbreiterte sich die zunächst ganz schmal auftretende Absorptionslinie im Rot zu einem kräftigen Streifen.

β) Fällung durch entgegengesetzt geladene Kolloide.

R. Wintgen und H. Löwenthal[1]) haben die Annahme, daß das Optimum der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide gerade dort liegt, wo die elektrischen Ladungen der Kolloide sich neutralisieren, bei der Fällung von Zinnsäure mit Chromoxydsolen sichergestellt. Jene Fällung erfolgt also vollständig, wenn die beiden Kolloide in elektroäquivalenten Konzentrationen miteinander reagieren. Wintgen weist in der erwähnten Arbeit darauf hin, daß keine Äquivalenz erhalten werden kann, sobald sekundäre Prozesse die Mizellen in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften verändern. Er hält u. a. Komplikationen für möglich, wenn die Mizellen eines besonders feinteiligen Kolloids in außergewöhnlich grobe und schwam-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 109, S. 391–396 (1924).

mige Mizellen oder Mizellverbände eines anderen Kolloids eindringen und in ihnen durch die dort vorhandenen Elektrolyte gefällt werden; solche Verhältnisse könnten bei recht feinteiligen, aber noch kolloiden Farbstofflösungen eine Rolle spielen. Auf Vorschlag von Zsigmondy führte Löwenthal die gegenseitige Fällung der drei Farbstoffe Kongorot, Benzopurpurin 4 B und 10 B, deren kolloide Natur u. a. von Frl. Dr. Beger[1]) eingehend studiert war, mit einigen Chromoxydsolen aus.[2]) Die Resultate von Löwenthal sind in Tabelle 2 kurz wiedergegeben.

Tabelle 2.

Farbstoff	Benzopurpurin 4 B			Benzopurpurin 10 B			Kongorot	
Nr. der Cr_2O_3-Sols	4	5	8	4	5	8	8	9
A	2,17	1,99	2,07	1,48	1,65	1,70	1,68	1,87
Mittelwert		2,08			1,61		1,77	

$$A = \frac{g \cdot x_2}{M \cdot x_1 \cdot n}$$

A = Elektroäquivalent[3]),
g = Gramme Farbstoff im Liter,
x_2 = Verbrauchte ccm Farbstofflösung im Maximalfällungspunkt,
x_1 = Verbrauchte ccm Chromoxydsol,
M = Formelgewicht,
n = Normalität des Cr_2O_3-Sols, d. h. die Anzahl Mole Cr_2O_3 im Liter, dividiert durch das Elektroäquivalent.

Herr Professor Wintgen ermöglichte es mir durch freundliche Überlassung zweier definierter Chromoxydsole, die Versuche über gegenseitige Fällung auf einige andere Benzidinfarbstoffe auszudehnen. Außer dem Bordeaux extra und seiner Farbsäure wurden auch Kongorubin und Benzo-

[1]) loc. cit.

[2]) Die Methode ist in der erwähnten Arbeit von Wintgen und Löwenthal beschrieben.

[3]) Nach Wintgen; Äquivalentaggregation.

blau 3 B untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

			Cr_2O_3 - Sol 1		Cr_2O_3 - Sol 3	
	M	g	$X_2 : X_1$	A	$X_2 : X_1$	A
Bordeaux extra I	698	0,083	1,6 : 0,4	4,13	1,4 : 0,6	3,07
Bordeaux extra II	698	0,1	1,4 : 0,6	2,90	1,2 : 0,8	2,37
Bordeaux extra Farbsäure	654	0,1	1,5 : 0,5	3,98	1,25 : 0,75	2,82
Kongorubin	697	0,1	1,4 : 0,6	2,91	1,15 : 0,85	2,15
Benzoblau 3 B	960	0,1	1,35 : 0,65	1,88	1,1 : 0,9	1,41

Chromoxydsol Nr. 1[1]) hatte die kolloidchemische Normalität 0,002 304 und kam in zwanzigfacher Verdünnung zur Anwendung, also betrug: $n_1 = 0{,}000\,1152$.

Chromoxydsol Nr. 3[1]) hatte die kolloidchemische Normalität 0,004526 und wurde in fünzigfacher Verdünnung angewandt, also $n_3 = 0{,}000\,090\,52$.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Löwenthal an den von ihm untersuchten Farbstoffen sprechen die eigenen Resultate für eine relativ hohe Aufladung der Benzidinfarbstoffe in wässriger Lösung. Während jedoch Löwenthal bei der Fällung mit verschiedenen Chromoxydsolen[2]) recht gut übereinstimmende Werte von A für seine Farbstoffe erhielt, fielen bei den eigenen Versuchen diese A-Werte bei der Fällung mit Sol 3 in allen Fällen um $20-30\,\%$ kleiner aus als bei derjenigen mit Sol 1. Vielleicht ist dieser Befund darauf zurückzuführen, daß die eigenen Farbstoffe im Gegensatz zu jenen sämtlich phenolartig gebundene Hydroxylgruppen enthalten, die bekanntlich sauren Charakter besitzen und deshalb auf das basisch reagierende Chromoxyd einen

[1]) Bezeichnung von Wintgen und Löwenthal.

[2]) Näheres über diese siehe in der erwähnten Arbeit.

sekundären, wenn auch wohl untergeordneten Einfluß ausüben können.

c) Osmotische Messungen.

Die Versuche wurden in sehr dichten Kollodiumsäckchen für ein möglichst großes Konzentrationsinterwall ausgeführt. Als Außenflüssigkeit diente, soweit nichts anderes ausdrücklich angegeben ist, ausgekochtes, destilliertes Wasser. Zur Erkennung einer etwaigen Änderung der Konzentrationsverhältnisse in der Außenflüssigkeit wurden von vielen Lösungen zwei nebeneinander herlaufende Versuche angestellt, von denen der erste in dem Augenblick abgebrochen wurde, in welchem das Maximum der Steighöhe eben überschritten war. Hatte man die Flüssigkeitssäule in der Steigröhre auf Grund von Vorversuchen gleich auf die ungefähre, dem osmotischen Druck entsprechende Höhe gebracht, so stellte sich das Maximum nach etwa drei bis sechs Stunden ein. Bei einem zweiten Versuch wurde unmittelbar nach dem Durchschreiten des höchsten Standes das Außenwasser gewechselt.

Wäre das Absinken des osmotischen Druckes durch Hinausdiffundieren von Elektrolyt in das Außenwasser bedingt, so hätte nach dem Wasserwechsel ein Ansteigen der Flüssigkeit im Steigrohr erfolgen müssen. Diese Erscheinung konnte aber in keinem Falle beobachtet werden. Nach einigen Stunden fiel der Druck langsam ab. Konzentrierte Lösungen hatten infolge Diffusion durch die Membran ein wenig Farbstoff an die Außenflüssigkeit abgegeben; auch hatte sich von solchen Lösungen, insbesondere von Präparat I, ein Teil auf dem Boden des Säckchen abgesetzt.

Allen Berechnungen in den Tabellen 4–8, welche die Versuchsergebnisse enthalten, liegen deshalb die aus dem oberen Teil der Säckchen bestimmten Konzentrationen g zu Grunde. In den Tabellen bedeuten ferner: γ = Molarität

Tabelle 4. Bordeaux extra, Präparat I.

g. gr/L.	γ Molarität	$\sqrt[2]{\gamma}$	T	P beob. mm H_2O	P ber. mm H_2O	P beob. / P ber.	M ber. = RT. g / P beob.	M ber. / M theor.
0,100	0,000143	0,0120	289,0	51	35	1,46	480	0,69
0,180	0,000258	0,0161	289,0	89	63	1,41	496	0,71
0,200	0,000287	0,0169	289,5	95	70	1,36	517	0,74
0,210	0,000300	0,0173	289,5	106	74	1,43	486	0,70
0,220	0,000315	0,0178	289,5	102	77	1,32	529	0,76
0,300	0,000429	0,0207	289,5	155	105	1,48	475	0,68
0,500	0,000715	0,0267	289,5	246	176	1,40	502	0,72
0,520	0,000744	0,0273	289,5	241	183	1,32	530	0,76
0,540	0,000773	0,0278	289,5	246	190	1,29	539	0,77

Tabelle 5. Bordeaux extra, Präparat II.

0,044	0,000063	0,00794	288,5	26	14	1,86	414	0,59
0,088	0,000126	0,01123	288,5	56	31	1,82	383	0,55
0,098	0,000140	0,01185	288,5	63	34	1,83	380	0,54
0,152	0,000218	0,01476	288,5	97	53	1,82	383	0,55
0,158	0,000226	0,01505	288,5	98	55	1,77	394	0,56
0,310	0,000440	0,02100	288,0	184	107	1,71	411	0,59
0,310	0,000440	0,02100	288,0	194	107	1,81	390	0,56
0,660	0,000945	0,03100	287,5	415	230	1,80	387	0,55
0,740	0,00106	0,03300	287,5	445	258	1,72	405	0,58
1,74	0,00249	0,04990	287,5	1065	607	1,76	399	0,57
1,82	0,00261	0,05110	288,0	1148	637	1,80	387	0,55

Tabelle 6. Bordeaux extra, Farbsäure.

0,05	0,000765	0,00874	288,5	35	19	1,87	349	0,53
0,05	0,000765	0,00874	288,5	36	19	1,92	340	0,52
0,40	0,000612	0,0247	288,0	278	149	1,86	351	0,54
0,42	0,000642	0,0253	288,0	312	157	1,99	329	0,50
1,48	0,002263	0,0476	289,0	985	555	1,78	368	0,56
1,56	0,002385	0,0488	289,0	1042	585	1,78	367	0,56
1,56	0,002385	0,0488	289,0	1047	585	1,79	365	0,56

der Lösungen, bezogen auf das Formelgewicht, $P_{ber.}$ den aus dem Formelgewicht berechneten osmotischen Druck unter der Annahme, daß keine Dissoziation stattfindet, $M_{ber.}$ das aus dem beobachteten osmotischen Druck nach der van 't Hoffschen Formel berechnete Molekulargewicht. Die beobachteten osmotischen Drucke haben in den Tabellen 4 – 6

Tabelle 7.

Osmotische Messungen während längerer Zeit.

Präparat	Ausgangskonz. gr/L.	Endkonzentrat. g	Endkonzentrat. γ	$\sqrt[2]{\gamma}$	Maxim. mm H_2O	P beob. (Ende.) mm H_2O	Versuchsdauer	Endtemp. T	P ber. $= RT \cdot \gamma$	$\frac{P\ beob.}{P\ ber.}$	$\frac{M\ ber. - RT \cdot g}{P\ beob.}$	$\frac{M\ ber.}{M\ theor.}$
I	0,47	0,12	0,000172	0,0131	153	42	5 Tage	289,5	42	0,99	702	1,01
I	0,94	0,26	0,000373	0,0193	243	57	4 „	289,5	92	0,62	1119	1,60
I	0,94	0,20	0,000287	0,0169	243	46	4 „	289,5	70	0,65	1067	1,53
I	0,94	0,28	0,000401	0,0200	241	74	5 „	289,5	99	0,75	935	1,34
II	0,89	0,10	0,000143	0,0120	463	62	12 „	287,0	35	1,78	393	0,56
II	2,44	0,72	0,00103	0,0321	1123	325	20 „	287,0	251	1,29	539	0,77
Farbsäure	2,20	0,66	0,00101	0,0318	1032	414	22 „	287,0	246	1,69	388	0,59

bedeutend höhere Werte als die unter der erwähnten Voraussetzung berechneten. Diese Tatsache läßt auf eine osmotische Wirksamkeit der Natriumionen schließen. Dementsprechend bleibt $M_{ber.}$ beträchtlich hinter dem Formel-

Tabelle 8. Osmotische Messungen an Präparat II bei einem Gehalt von 0,005 n NaCl.

g gr/L.	γ	$\sqrt[2]{\gamma}$	T	Pg beob. mm H_2O	$\frac{M}{g} - \frac{}{Pg} \cdot RT$	M. Mol. Gew.
0,058	0,0000831	0,00912	287,5	12	1179	1,69
0,058	0,0000831	0,00912	287,5	14	1010	1,45
0,088	0,000126	0,0112	287,5	19	1129	1,62
0,088	0,000126	0,0112	287,5	21	1022	1,47
0,175	0,000251	0,0158	288,0	34	1256	1,80
0,175	0,000251	0,0158	288,0	37	1155	1,65
0,175	0,000251	0,0158	288,0	38	1125	1,61
0,175	0,000251	0,0158	288,0	39	1095	1,57

gewicht ($M_{theor.}$) zurück. Mit der Konzentration ändert sich $M_{ber.}$ nicht; kleine Schwankungen können auf die Ungleichteiligkeit der Farbstoffe zurückgeführt werden. Bezüglich der Einzelergebnisse hat der Quotient $\frac{P_{beob.}}{P_{ber.}}$ für Präparat II und die Farbsäure die fast übereinstimmenden Durchschnittswerte 1,8 und 1,86, denen ein solcher von 1,4 von Präparat I gegenüber steht. Dieser Unterschied kann einmal dadurch erklärt werden, daß die mittlere Teilchengröße in der Lösung des Letzteren einen höheren Wert hat als denjenigen der beiden anderen Präparate, die Zahl der osmotisch wirksamen Teilchen in der Volumeneinheit bei gleicher Konzentration also im ersten Falle eine geringere ist. Die zweite Erklärung ist nur eine Folgerung aus der ersten: Nach der klassischen Ionentheorie von Arrhenius sprechen alle Resultate für eine teilweise Dissoziation des Farbstoffmoleküls in wässriger Lösung. Wäre jene voll-

ständig verlaufen, so müßte für den Quotienten $\frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$ der Wert 3 gefunden sein, weil jedes Farbstoffmolekül drei Ionen in Lösung schicken kann. Der Dissoziationsgrad beträgt also unter obiger Voraussetzung für:

Präparat I: 47%
Präparat II: 60%
die Farbsäure 62%

Hiernach ist Präparat I weniger dissoziiert als die übrigen[1]).

Tabelle 7 enthält die Ergebnisse von Versuchen, die auf längere Zeit, bis zu 22 Tagen, ausgedehnt waren. Die beobachteten osmotischen Drucke von Präparat I waren beim Abbruch der Versuche kleiner als die aus der Endkonzentratrion γ berechneten; für M ber. ergeben sich also bedeutend höhere Werte als denjenigen des Formelgewichtes. Die Erscheinungen lassen auf eine merkliche Aggregation der Mizellen im Osmometer schließen. Jener Prozeß schreitet dann mit steigender Konzentration zeitlich schneller fort. Bei Präparat II und der Farbsäure ist eine Teilchenvereinigung selbst in zwanzigtätigen Versuchen mit erheblich konzentrierteren Lösungen, als denjenigen von Präparat I, nicht erfolgt. M ber. hat fast dieselben Werte wie bei den Versuchen in Tabelle 5 und 6. Der etwas höhere Wert 539 aus dem Versuch mit der konzentrierteren Lösung von Präparat II kann dadurch erklärt werden, daß infolge Diffusion der feinsten Teilchen durch die Kollodiummembran in das Außenwasser, welches, täglich erneuert, immer wieder gefärbt war, die mittlere Teilchengröße der Lösung einen höheren Wert angenommen hat und die Zahl der osmotisch wirksamen Teilchen in der Volumeneinheit zurückgegangen ist. Freilich ist dabei vorausgesetzt, daß die Farbstoffmizellen

[1]) Die Art der Dissoziation der Farbstoffmizellen ist von Zsigmondy in der anfangs erwähnten Publikation: Z. f. ph. Ch. Bd. 111 S. 216 (1924) näher geschildert.

selbst verschiedene Teilchengröße besitzen und diese auch während des Versuches beibehalten.

Durch eine Erweiterung der Donnanschen Theorie der Membrangleichgewichte auf Mizellen ist die Möglichkeit gegeben, über die Größe der kolloiden Teilchen durch osmotische Versuche geeigneter Art Aufschluß zu erhalten[1]). Setzt man nach Zsigmondy[1]) zu der Farbstofflösung und dem Außenwasser des Osmometers gleich viel einer Chlornatriumlösung und zwar eine im Verhältnis zur Farbstoffkonzentration sehr große Menge, so stellt der beobachtete osmotische Druck den wahren Druck der Mizellionen dar. Es gilt dann unter bestimmten Voraussetzungen die Grenzformel:

$$Pg = RT \cdot c_1 \qquad (1)$$

Pg = gemessener osmotischer Druck,
RT hat hier den Wert 24700,
c_1 = molare Konzentration der Mizellionen.

$$\text{Nun ist ferner: } M = \frac{g}{c_1} \qquad (2)$$

M = Mizellargewicht
g = Gramm Farbstoff im Liter.

Wird in diese Gleichung für c_1 der Wert aus Formel (1) eingesetzt, so ergibt sich für die Berechnung des Mizellargewichtes folgende Gleichung:

$$M = \frac{g}{Pg} \cdot RT$$

Die Messungen mußten auf das Gebiet kleiner Farbstoffkonzentrationen beschränkt werden, weil nur solche Lösungen bei einer Chlornatriumkonzentration, die ihre eigene Konzentration um ein Vielfaches übertraf, stabil genug blieben, um keinen Farbumschlag zu geben und zu koagulieren. Die Versuche wurden mit Präparat II ausgeführt. Sowohl die Farbstofflösungen als auch das Außenwasser besaßen in allen Fällen eine Chlornatriumkonzen-

[1]) Vgl. Zsigmondy: „Kolloidchemie" V. Aufl. Kap. 70 (1925).

tration von 0,005 normal. Vor der Messung hatten die Kollodiumsäckchen, mit dem elektrolythaltigen Farbstoffsol gefüllt, über Nacht in der 0,005 normalen Chlornatriumlösung gestanden, so daß die Membran mit Farbstoff und Elektrolyt im richtigen Maße gesättigt war. Die Säckchen wurden dann mit neuen Mengen Farbstoffsol gefüllt.

Bei einer solchen Vorbehandlung der Säckchen stimmten die osmotischen Drucke für dieselbe Lösung in nebeneinander herlaufenden Versuchen gut überein. Ein Wechsel der Außenflüssigkeit (0,005 n. Chlornatrium) bewirkte auch hier kein erneutes Ansteigen in der Kapillare. Tabelle 8 enthält die Versuchsergebnisse.

Hier war es möglich, die Ausgangskonzentrationen der Farbstofflösungen einzusetzen. Die Außenflüssigkeit war nicht gefärbt, die Membran war durch langen Gebrauch und die letzte Vorbehandlung an Farbstoff gesättigt, und das Volumen im Säckchen blieb praktisch konstant. Auch hatte sich in den hier ausschließlich verwendeten sehr verdünnten Lösungen kein Farbstoff abgesetzt. Die Konzentration des Sols hatte sich also nicht geändert.

Das Mizellargewicht hat im Durchschnitt den 1,6-fachen Wert von dem des Formelgewichtes. Dieses Ergebnis spricht für eine außerordentliche Feinteiligkeit des Sols von Präparat II.

d. Gefrierpunktsbestimmungen.

Aus Versuchen von Dr. E. Joël[1]) geht hervor, daß sich die direkte osmotische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von kolloidgelösten Farbstoffen ebensogut bewährt als die indirekte der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann. Beide Methoden gaben übereinstimmende Werte. Diese Tatsache konnte durch eigene Versuche bestätigt werden.

[1]) Siehe Zsigmondy: Z. f. ph. Ch. Bd. 111 (1924).

Die mit Rücksicht auf den herausragenden Quecksilberfaden des Beckmannthermometers im konstanten Raum von 16° ausgeführten Versuche mit Bordeaux extra ergaben die in Tabelle 9 enthaltenen Werte.

Tabelle 9.

	g	Δ	M_1	M_2
Präparat II	1,0	0,005°	370	394
	1,96	0,010°	363	394
Farbsäure	1,0	0,005°	370	353
	2,0	0,010°	370	353

Es bedeuten: g = Gramm Farbstoff im Liter,
Δ = Gefrierpunktserniedrigung
M_1 = das aus dieser berechnete Mol.-Gew. nach der Formel:

$$M_1 = \frac{1{,}86 \cdot g}{\Delta},$$

M_2 = das aus den osmotischen Versuchen erhaltene mittlere Molekulargewicht.

Die gute Übereinstimmung von M_1 und M_2 spricht für die Gleichberechtigung der direkten osmotischen Methode im vorliegenden Falle.

e) Leitfähigkeitsmessungen.

Im Anschluß an Vorstellungen von Duclaux[1])[2]) bezeichnet man als Mizelle das Kolloidteilchen einschließlich der aufladenden und abdissoziierten Jonen und als intermizellare Flüssigkeit die von der Mizelle durch Ultrafiltration abtrennbare Flüssigkeit. Die Leitfähigkeit des Sols

[1]) Compt. rend. 140 1468–1544 (1915).

[2]) Zsigmondy, Z. f. ph. Ch. 101 S. 292 ff. (1922) Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie II.

$\varkappa_s$ setzt sich also zusammen aus der Leitfähigkeit der Mizelle $\varkappa_m$ und derjenigen der intermizellaren Flüssigkeit $\varkappa_i$

$$\varkappa_s = \varkappa_m + \varkappa_i$$

Um den Anteil der Mizellen am Stromtransport zu ermitteln, wurden Leitfähigkeitsmessungen nach der Methode von Kohlrausch sowohl vom Farbstoffsol als auch vom Ultrafiltrat ausgeführt. Die verschiedenen Farbstoffkonzentrationen wurden durch Verdünnen einer mit Leitfähigkeitswasser ($\varkappa_{25} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$) durch Erhitzen auf dem Wasserbad hergestellten konzentrierten Lösung unter Verwendung eben solchen Wassers erhalten. Zur Ultrafiltration diente der Druckapparat nach Kröger und Ihlfeld in der von Brukner[1]) im Göttinger Institut für anorganische Chemie modifizierten Form. Herr Prof. Zsigmondy gestattete mir die Verwendung seiner kongodichten Ultrafeinfilter. Ein solches, welches bei einem Druck von einer Atmosphäre 100 ccm Wasser in 50 Stunden durchließ, wurde mit Leitfähigkeitswasser im Druckapparat unter 50 Atmosphären so lange gewaschen, bis die Leitfähigkeit des im Jenenser Kolben unter Abschluß der Luftkohlensäure aufgefangenen Filtrates sich nicht mehr änderte (etwa $\varkappa_{25} = 6{,}0 \cdot 10^{-6}$). Die einer Stahlbombe entnommene Druckluft wurde auf dem Wege zum Filtrationsapparat zur Befreiung von Kohlensäure in langsamem Strome durch eine Verbrennungsbombe geleitet, die mit festem Kaliumhydroxyd und darüber einer dicken Schicht Glaswolle gefüllt war und als Waschflasche diente.

Bordeaux extra färbte unter dem hohen Druck das kongodichte Ultrafeinfilter bald rot an und wurde, besonders bei Filtration von konzentrierten Lösungen, bald durchgelassen. Um das schnelle Ansteigen der Konzentration unmittelbar über der Filterfläche und die dadurch bedingte Verlangsamung der Filtration möglichst zu verhindern,

[1]) Zsigmondy-Festschrift: Kolloid-Zeitschrift Bd. 36, S. 192ff.

wurde die Lösung nach einer von Overbeck[1]) im Göttinger Institut für anorganische Chemie eingeführten elektromagnetischen Methode dauernd gerührt. Unter diesen Bedingungen blieb die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, die von je 15 ccm bei genau 25° gemessen wurde, für die zweite und dritte bis vierte Portion konstant.

Tabelle 10. Bordeaux extra, Präparat I.

$1000\,\eta_l$	$\sqrt[3]{1000\,\eta_l}$	$\varkappa s \cdot 10^4$	$\varkappa i \cdot 10^4$	$\varkappa m \cdot 10^4$	Λs	Λm
0,0001186	0,04914	0,0819	0,0030	0,0789	69,0	66,5
0,000238	0,06197	0,1594	0,0066	0,1528	67,0	64,2
0,000594	0,08215	0,3926	0,0099	0,3827	66,1	64,4
0,00118	0,1059	0,7420	0,0506	0,6914	62,6	58,3

Tabelle 11. Bordeaux extra, Präparat II.

0,000126	0,05013	0,0997	0,0000	0,0997	79,2	79,2
0,000254	0,06333	0,2004	0,0060	0,1944	78,9	76,6
0,000510	0,07989	0,3958	0,0132	0,3826	77,6	75,1
0,00086	0,09510	0,6455	0,0176	0,6279	76,1	73,0
0,00254	0,1364	1,874	0,0650	1,809	73,8	71,2
0,00510	0,1722	3,726	0,1642	3,562	73,1	69,8
0,00698	0,1911	5,075	0,3540	4,726	72,7	67,7

Tabelle 12. Farbsäure.

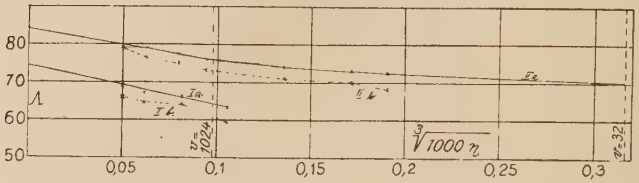
0,0001530	0,05348	0,2334	0,0099	0,2235	152,7	146,0
0,000306	0,06739	0,4429	0,0336	0,4093	144,9	133,9
0,001530	0,1153	3,882	0,0740	3,8080	253,9	249,0
0,00306	0,1452	8,573	0,0987	8,474	280,4	277,2
0,00612	0,1829	17,90	0,2538	17,646	292,8	288,6

Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 10—12 zusammengestellt. Bei der Berechnung der spezifischen Leitfähigkeiten ist die Leitfähigkeit des angewandten Wassers

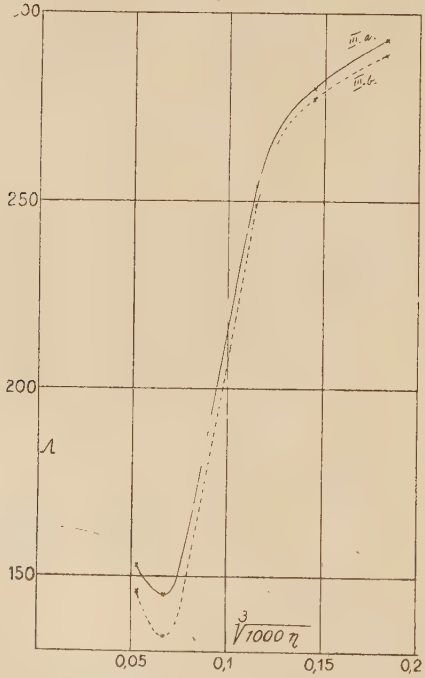
[1]) Zsigmondy-Festschrift. Kolloid-Zeitschrift Bd. 36, S. 192ff.

von der gemessenen abgezogen. Die Kurventafeln (Figur 1 und 2) enthalten die Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der dritten Wurzel aus der Äquivalentkonzentration.

Figur 1.



Figur 2.



Diese Beziehung wird benötigt zur Berechnung der elektrolytischen Ionenbeweglichkeit. Die Kurven Ia, IIa, IIIa beziehen sich auf die Leitfähigkeit der ursprünglichen Sole,

die Kurven Ib, IIb, IIIb auf den mizellaren Anteil der entsprechenden Lösungen. Die Kurven Ia, Ib, IIa, IIb sind denjenigen von Kristalloidlösungen analog. Der Wert $\Lambda s\ \infty$, der durch Extrapolation erhalten wurde, beträgt für Präparat I 74, für Präparat II 84,5, liegt also im letzteren Falle um 10,5 höher.

Ganz anders als das Farbsalz verhält sich die Farbsäure. Die Kurven III a und III b, welche die Beziehungen zwischen der Äquivalentleitfähigkeit und der Kubikwurzel aus der Äquivalentkonzentration ausdrücken, steigen, nachdem sie im Anfang abwärts ~~schnell~~ verlaufen sind, plötzlich ~~langsam~~ an und erreichen bei der größten Konzentration die doppelte Höhe ihres tiefsten Standes. Die Extrapolation der Kurve III a zur Ermittlung von $\Lambda s\infty$ ist recht willkürlich und soll deshalb unterbleiben.

In den Tabellen 10 – 12 stimmen die Werte von Λs und Λm fast überein, d. h. der Strom wird ausschließlich von den Farbstoffmizellen transportiert. Die noch bestehenden Differenzen zwischen Λs und Λm können bei sehr verdünnten Lösungen, wo $\varkappa_i$ kleinere Werte hat als solche, die dem besten Leitfähigkeitswasser zukommen, auf die begrenzte Genauigkeit der Methode zurückgeführt werden. Praktisch kann man beide Λ-Werte gleichsetzen.

Nach dem Gesetz von Kohlrausch gilt die Beziehung

$$\Lambda\infty = l_A + l_K$$

Der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit ist gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation.

$$l_{Na} = 51{,}2\ (25^0)\ ^1)$$

Daraus berechnet sich für:

1. Präparat I $\Lambda\infty = 74 = l_{Na} + l_F$
$l_F = 22{,}8$
2. Präparat II $\Lambda\infty\ 84{,}5 = l_{Na} + l_F$
$l_F = 33{,}3$

[1]) Landolt-Börnstein S. 1105 (1923).

Die Oswald-Waldensche Regel für den Abfall der Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Konzentration ergibt für Präparat II den Wert: $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 50$ (Fig. 1).

Demnach ist die Farbstoffmizelle fünfwertig.

Ionenbeweglichkeit im Potentialgefälle.

Das Coehnsche U-Rohr in der von Galecki verbesserten Form[1]) wurde bereits von Frl. Beger[2]) zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von Farbstoffionen im Potentialgefälle mit Erfolg angewandt. Sie stellte fest, daß bei Überschichtung des Farbstoffsols mit Natriumbutyratlösung von der Leitfähigkeit des Sols bei Stromdurchgang die Grenzschichtenverschiebung im Anoden- und Kathodenschenkel mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgte. Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffanions einer 0,1 %igen Lösung von reinem Benzopurpurin 4 B fand sie den Wert 47,9 und berechnete ihn aus Leitfähigkeitsmessungen zu 51,5. Eigene Versuche im U-Rohr mit einer 0,1 %igen Lösung von technischem Benzopurpurin 4 B ergaben den Wert 42,0.

Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Farbstoffionen von der Konzentration kennen zu lernen. Dazu wurden Versuche mit Bordeaux extra, Präparat II, für ein großes Konzentrationsinterwall im Thermostaten von 25° ausgeführt. Die Anwendbarkeit der U-Rohr-Methode auf das Gebiet sehr kleiner Konzentrationen erforderte wegen der größeren Labilität der Farbstoffkuppe die Beachtung einiger einfacher Vorsichtsmaßregeln, wie z. B. die Vermeidung von Erschütterungen, das vorsichtige Öffnen und Schließen der Hähne unter Wasser zwecks Ausschaltung von Wärmeströmungen, die richtige Wahl der

---

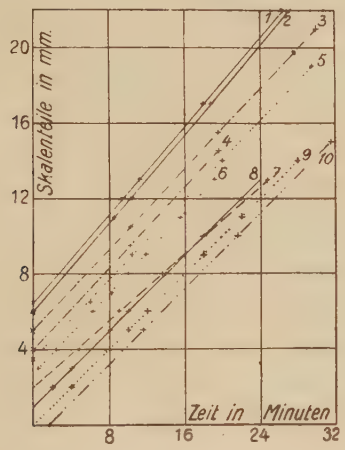
[1]) A. v. Galecki: Z. f. anorg. Ch. 74 174–206 (1912). Vgl. Zsigmondy: „Kolloidchemie" III. Aufl. S. 61.

[2]) loc. cit.

Elektrodenform bei der jeweiligen Konzentration usw.[1]) Zur Überschichtung dienten wieder Natriumbutyratlösungen von der Leitfähigkeit der Sole.

Die Kurventafel (Fig. 3) zeigt den Verlauf der einzelnen Versuche. Die Geradlinigkeit der Kurven läßt erkennen, wie überraschend gleichmäßig die Wanderungsgeschwindigkeit

Figur 3.



auf längere Zeit (bis zu 30 Min.) bleibt und mit welcher Sicherheit sie im U-Rohr unter Beachtung der genannten Vorsichtsmaßregeln gemessen werden kann. Der parallele Verlauf der bei gleichen Konzentrationen gewonnenen Kurven beweist die Brauchbarkeit der Methode, reproduzierbare Werte zu liefern. In der Fig. 3 sind die Kurven zur besseren Übersicht nebeneinander gelegt. Die Resultate aus den Versuchen mit Präparat II sind in Tabelle 13 zusammengestellt und mit den Ergebnissen aus den Leitfähigkeitsmessungen verglichen.

---

[1]) Näheres über die Methode soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Tabelle 13.

Kurve	$1000\,\eta$	$\sqrt[3]{1000\,\eta}$	$\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	u	λ	Λs	$\frac{\Lambda s}{\lambda}$
1 u. 2	0,000126	0,0501	2,26	4,04	42,46	79,2	1,87
3 u. 4	0,000254	0,0633	2,23	4,00	38,60	78,9	2,04
5 u. 6	0,000510	0,0799	2,29	3,67	35,50	77,6	2,19
7	0,000860	0,0951	2,17	3,50	33,78	76,1	2,25
8	0,00254	0,1364	2,26	3,48	33,59	73,8	2,20
9	0,00510	0,1722	2,26	3,48	33,59	73,1	2,18
10	0,00698	0,1911	2,43	3,473	33,52	72,7	2,17

$1000\,\eta$ = Äquivalentkonzentration.

u = Beweglichkeit des Farbstoffanions

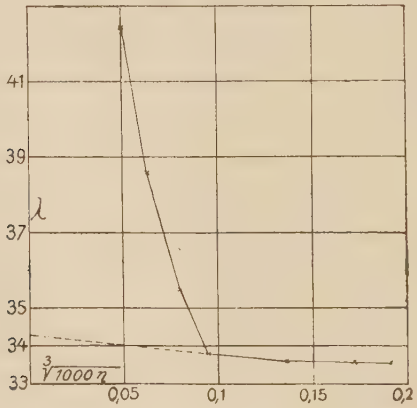
$$\text{in } \frac{\text{cm} \cdot 10^{-4}}{\text{Volt} \cdot \text{sec.}}$$

$\lambda = u \cdot 96\,500$ = Äquivalent-Beweglichkeit.

Λs = Äquivalentleitfähigkeit des Sols.

Der Quotient $\frac{\Lambda s}{\lambda}$ hat für konzentrierte Lösungen den fast konstanten Wert 2,2. Die erste Zahl 1,87 fällt stark, die zweite 2,04 auch noch heraus. Hier besteht also eine Abweichung der sehr verdünnten Lösungen von den konzentrierten.

Figur 4.



Figur 4 enthält die Kurve, welche die Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der dritten Wurzel aus der Äquivalentkonzentration darstellt. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Beweglichkeit im Potentialgefälle oberhalb einer Normalität von 0,00086 (0,3 gr im L.) für einen großen Bereich praktisch konstant bleibt. Der gefundene mittlere Wert 33,6 stimmt sehr gut mit der aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Ionenbeweglichkeit 33,3 überein. Unterhalb dieser Konzentrationsgrenze steigt die Kurve mit zunehmender Verdünnung rapide an. Diese Erscheinung könnte Veranlassung geben, eine plötzliche Änderung des kolloiden Systems des Farbstoffsols anzunehmen. Aber weder die osmotischen Versuche noch die Leitfähigkeitsmessungen haben einen Unterschied zwischen sehr verdünnten und konzentrierten Lösungen ergeben. Eine Erklärung der anscheinend größeren Beweglichkeit in sehr verdünnten Lösungen steht zur Zeit noch aus.

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffions der Farbsäure war die U-Rohr-Methode nicht geeignet. Die hohe Leitfähigkeit der Farbsäure bedingte eine bedeutend konzentriertere Überschichtungsflüssigkeit als das Farbsalz, damit diese die Leitfähigkeit des Sols erreichte. Es gelang jedoch nicht, eine solche Überschichtungsflüssigkeit mit einem Anion von annähernd gleicher Beweglichkeit wie der des Farbsäureanions zu finden, die spezifisch leichter als die Farbsäurelösung war. Beschweren der Farbsäure mit Harnstoff und Schichtung der Farbsäure über eine schwerere Flüssigkeit mit geeignetem Anion führte zu unkontrollierbaren Komplikationen.

Lebenslauf.

Ich, Robert Karl Arthur Meier, bin am 14. Juni 1900 als Sohn des Kaufmannes Johannes Meier in Hohn, Kreis Rendsburg, geboren. Von Ostern 1906–1910 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes und wurde dann in die Sexta des staatlichen Realgymnasiums zu Rendsburg aufgenommen. Ich bestand die Notreifeprüfung als Oberprimaner am 23. September 1918. Am 21. Juni 1918 war ich zum Heeresdienst eingezogen, aus dem ich im Dezember desselben Jahres infolge der Revolution wieder entlassen wurde.

Ich studierte von S.S. 1919 bis zum W.S. 1920/21 in Kiel und bestand dort das anorganische Verbandsexamen. Dann ging ich nach Göttingen, wo ich nach drei Semestern das organische Verbandsexamen ablegte. Von nun an widmete ich mein Studium der Kolloidchemie und wurde von Herrn Professor Zsigmondy veranlaßt, als Promotionsarbeit das vorliegende Thema zu behandeln.

Meine hauptsächlichsten Lehrer waren in Kiel: Diels, Dieterici, Deussen, Harms, Mumm;

in Göttingen: Borsche, Coehn, Kötz, Rippel, Pohl, Tammann, Windaus, Wintgen, Zsigmondy.

Allen meinen Lehrern bin ich zu Dank verpflichtet.